

COMPOSICIÓN DE FLUIDO PARA LA SOLUBILIZACIÓN DE DEPÓSITOS E INCRUSTACIONES Y USO DE LA COMPOSICIÓN

Campo de la Invención

5

La presente invención se refiere a una composición de disolvente así como a su uso para eliminar depósitos e incrustaciones. En particular, esta invención describe una composición de disolvente libre de, o con un bajo contenido de, compuestos aromáticos, y una alta biodegradabilidad para solubilizar asfaltenos y parafinas y otros depósitos orgánicos derivados del petróleo, y a su uso para eliminar tales depósitos en la industria petrolera.

15

Antecedentes de la Invención

Se considera que la deposición de materiales orgánicos procedentes del petróleo crudo, tales como los asfaltenos y parafinas, compromete la exploración y producción satisfactoria de petróleo. Los registros muestran que los depósitos de asfaltenos severos pueden detener la producción de petróleo, requiriendo el uso de procesos mecánicos y, en algunos casos, incluso la re-perforación (Kelland, 2014). La deposición de materiales orgánicos puede ocurrir en varios puntos de la extracción desde el yacimiento, lo que puede causar obstrucción en los poros de la roca, afectando significativamente la producción del pozo, a las tuberías y equipos durante el transporte de petróleo crudo y los fluidos, tales como tuberías, válvulas y bombas tanto en las plataformas como las refinerías, y pueden causar caídas de presión en las líneas, favorecer otros depósitos, la formación de sitios favorables para la corrosión y, en el peor de los casos, evitar el desagüe.

Se emplean varias técnicas en la industria petrolera para abordar este problema. La técnica preventiva más común es el uso de inhibidores de parafina y asfaltenos en los que se inyectan productos químicos para asegurar que
5 tales compuestos orgánicos permanezcan estables en suspensión en el petróleo crudo. Otra técnica es el uso de dispersantes, que son sustancias químicas añadidas para romper los depósitos de parafina en partículas más pequeñas, de modo que puedan ser reintegradas en la corriente del petróleo. Sin
10 embargo, los inhibidores y dispersantes están diseñados para operar dentro de condiciones de desagüe específicas, y las posibles perturbaciones pueden causar la desestabilización del sistema y la ineficiencia del inhibidor o dispersante, conduciendo a la precipitación de depósitos orgánicos. Por lo
15 tanto, aunque la industria ha venido haciendo uso cada vez más de tales inhibidores y dispersantes, en muchos casos la naturaleza no definitiva de estas soluciones hará necesario el uso de técnicas de remediación, siendo el principal el tratamiento con disolventes o solubilizantes de parafina y
20 asfalteno.

En el pasado, una técnica ampliamente utilizada fue la introducción de petróleo crudo calentado por arriba del punto de fusión de las parafinas y asfaltenos y la
25 recirculación en el ánulo del pozo entre los inyectores y los productores. Este método es extremadamente costoso ya que requiere calentar grandes cantidades de petróleo crudo, y plantea riesgos de incendio y riesgos de explosión en los yacimientos en donde el petróleo tiene un punto de
30 inflamación bajo (US 2014/0121137).

Otras técnicas consisten en una adaptación de la solución anterior en la cual el petróleo crudo se sustituye por otros sistemas de fluidos calentados, que pueden contener

disolventes ácidos, acuosos y aromáticos. La patente US N° US3,930,539 proporciona un método de tratamiento reactivo de depósitos orgánicos en el cual el calor liberado por la reacción entre el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico con amoníaco permite solubilizar la parafina al mismo tiempo que desintegra la formación de roca. No sólo esta solución plantea riesgo para el operador del pozo, sino que tampoco resuelve el problema de los depósitos de asfaltenos. Las patentes US N° 4,836,283, US 6,592,279, y US 7,296,627 también proponen técnicas que utilizan directa o indirectamente métodos térmicos, ácidos o electrolíticos para resolver el problema. Las patentes US N° 4,813,482, US 5,909,774 y US 6,112,814 se refieren a su vez, a soluciones complejas para el tratamiento de depósitos orgánicos en donde los fluidos se inyectan en secuencias definidas, o contienen agentes tensioactivos en sus composiciones. Tal complejidad explica, en parte, la preferencia de la industria por usar disolventes aromáticos, principalmente xileno, y mezclas de los mismos, en los procesos de solubilización de depósitos de asfaltenos y de parafina. Sin embargo, dado el cuestionable perfil toxicológico de elementos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno (productos comúnmente denominados BTEX), el uso de tales componentes ha sido cada vez más evitado por las empresas que buscan un desempeño responsable y reducen el nivel de exposición de sus empleados a estos solventes, y tal tendencia también se ha observado con las empresas de servicios de la industria de la exploración y producción del petróleo y gas.

Además, la mayor parte del fluido usado deja el depósito hidrofóbico, lo cual es perjudicial para tratamientos de acidificación subsiguientes (usando soluciones ácidas acuosas). La patente US N° US 4,278,129 proporciona ejemplos elementales de tratamientos de

estimulación terciaria que pueden aplicarse en los pozos petrolíferos después de la recuperación primaria y secundaria, en los cuales se utilizan soluciones acuosas de agentes tensioactivos aniónicos, tales como los ésteres alcoxilados y de fosfatos, para cambiar la humectabilidad de la roca, y por consiguiente la movilidad del petróleo durante la formación. Tales métodos de recuperación terciaria se han vuelto cada vez más comunes, siendo así un interés general de la industria la existencia de tratamientos para la limpieza y solubilización de depósitos de asfaltenos y de parafinas que sean capaces de proporcionar carácter hidrofílico a la roca.

La evolución del tema hacia formulaciones más amigables se ha mostrado en la patente US N° US 8,695,707, que propone un método para eliminar los depósitos orgánicos usando al menos dos disolventes polares y uno apolar, que puede contener inhibidores de asfalteno. Esta patente (US 8,695,707) explora el tema basado en el carácter polar o apolar de los disolventes para asegurar una solubilización satisfactoria de diferentes solutos orgánicos. Sin embargo, la patente N° US 8,695,707 se limita a un sistema de disolventes al menos ternario, y, esta patente claramente no permite el logro de una solución libre de sustancias aromáticas y que contiene componentes biodegradables que proporcionan el rendimiento deseado, ya que utiliza disolventes tales como ciclohexanona o N-metil-2-pirrolidona (NMP) y queroseno, siendo este último una fracción del petróleo que contiene típicamente de 15 a 20% de sustancias aromáticas libres tales como BTEX en su composición.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, está claro que la industria todavía necesita composiciones para

tratar depósitos e incrustaciones que implican bajo consumo de energía térmica o mecánica, que están libres de ácido, compatibles con el sistema acuoso y fluidos para tratar la recuperación secundaria y, principalmente, composiciones de sustancias biodegradables y con bajo contenido de fluidos de dudoso perfil toxicológico, en particular libre de hidrocarburos aromáticos tales como el BTEX. En este contexto, la presente invención tiene como objetivo resolver estas cuestiones, proponiendo composiciones que tienen baja complejidad y mejores características toxicológicas y ambientales.

Breve Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a una composición disolvente para la solubilización de depósitos e incrustaciones, incluyendo, pero sin limitarse a, asfaltenos y parafinas. Los disolventes utilizados en esta invención exhiben un alto poder para solubilizar las moléculas de asfaltenos y parafinas, formando soluciones suficientemente fluidas y estables que permiten el uso de esta composición para eliminar el depósito orgánico en la industria petrolera, tal como la limpieza del pozo por el proceso de inyección del fluido que contiene los citados solventes, la solubilización y eliminación de depósitos. Debido al buen rendimiento técnico y, sobre todo, a la biodegradabilidad y al perfil toxicológico de los disolventes usados, la composición formulada de acuerdo con esta invención encontrará aplicación en lugar de las composiciones que contienen benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (productos conocidos comúnmente como BTEX), diesel, queroseno u otros disolventes y formulaciones complejas utilizadas en la industria.

Descripción Detallada de la Invención

Para los propósitos de interpretación en la presente invención, por "disolventes aromáticos" se entienden todos los disolventes que tienen al menos un anillo aromático en su estructura. Los disolventes aromáticos libres designan disolventes o composiciones de disolventes que contienen al menos uno de los compuestos de benceno, tolueno, etilbenceno o xileno (productos comúnmente denominados BTEX). Como disolventes oxigenados se entienden todos los disolventes que tienen al menos un átomo de oxígeno en su molécula. Los fluidos de tratamiento se utilizan en la industria de una manera de remediación, con el objetivo de solubilizar los depósitos e incrustaciones y, más específicamente, depósitos orgánicos derivados del petróleo, tales como parafinas y asfaltenos.

Solubilización de asfaltenos, parafinas y otros depósitos orgánicos

20

En la exploración y manipulación del petróleo crudo, los materiales orgánicos presentes naturalmente en el petróleo pueden precipitar, depositándose en los poros de las rocas, tuberías y equipo. Los principales depósitos orgánicos referidos en esta invención incluyen los asfaltenos y las parafinas. El asfaleno tiene una estructura molecular compleja y no homogénea que contiene anillos aromáticos, heteroátomos y cadenas alifáticas combinadas para formar varios tipos de estructuras moleculares. Las parafinas son compuestos alifáticos saturados que tienen cadenas superiores a C₂₀, que pueden contener o no una ramificación.

30

Cuando se intenta reemplazar los disolventes apolares y especialmente los disolventes aromáticos

tradicionalmente utilizados para solubilizar estos depósitos orgánicos, existe un desafío para la determinación de los disolventes más eficaces y su concentración óptima en la composición de un fluido de tratamiento eficaz.

5

La presente invención propone la inclusión de disolventes oxigenados y sus combinaciones como candidatos para resolver el problema de los depósitos orgánicos. Los disolventes y formulaciones que contienen tradicionalmente compuestos aromáticos libres (BTEX) se sustituyen entonces por las composiciones que comprenden disolventes polares libres de BTEX, o se sustituyen por composiciones que comprenden al menos un disolvente apolar con bajo contenido aromático o libre de sustancias aromáticas y un disolvente polar libre de BTEX, tales combinaciones son elegidas y determinadas de acuerdo con los conceptos de poder de solvencia y compatibilidad.

10

15

20

25

Los disolventes polares según la presente invención que proveerán a la composición con propiedades de solubilidad que son aceptables y comparables con aquellas de las composiciones habitualmente encontradas en la industria, son preferentemente disolventes oxigenados, es decir, caracterizados por contener al menos un átomo de oxígeno en sus moléculas. Preferiblemente, el disolvente polar tiene características físico-químicas de acuerdo con los datos de la Tabla 1.

30

Propiedad	Valor
Punto de ebullición (°C)	112-300°C
Densidad (20/20°C)	0.9-1.3
Solubilidad en agua a 20°C (% en peso)	0.9 - 100
Punto de inflamación (recipiente cerrado, °C)	30-140

Tabla 1**Propiedades físico-químicas de los disolventes oxigenados**

5 La información proporcionada en la tabla 1, cuando se
interpreta sola, no es suficiente para sugerir que los
disolventes oxigenados se pueden usar solos o en combinación
con cualquier disolvente apolar con bajo contenido de
substancias aromáticas o sin substancias aromáticas, en las
10 composiciones para la solubilización de depósitos y las
incrustaciones en la industria petrolera, en lugar de los
disolventes aromáticos tradicionalmente utilizados. Además,
la estructura molecular de esta familia de disolventes
difiere claramente de una del xileno y de los otros
15 disolventes comúnmente utilizados para esta aplicación. De
este modo, el hallazgo de que los disolventes oxigenados
presentan propiedades adecuadas y, en las modalidades
preferidas de la invención, proporcionan un rendimiento
sorprendentemente superior en la aplicación descrita en esta
20 invención lo cual es un avance en la técnica.

Los disolventes oxigenados usados en esta invención
no están listados como carcinógenos por varias agencias
ambientales, tales como IARC (*International Agency for*
25 *Research on Cancer*), NTP (*National Toxicology Program* - EUA),
OSHA (*Occupational Safety and Health Administration* - EUA) y
ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial*
Hygienists). Por lo tanto, el uso de disolventes
pertenecientes a la familia de disolventes oxigenados para
30 reemplazar BTEX en aplicaciones para la solubilización de
depósitos e incrustaciones en la industria petrolera permite
niveles más seguros de exposición de los trabajadores a los
fluidos de tratamiento, lo que representa así, un avance
significativo en la salud, seguridad, y las condiciones

ambientales.

La composición descrita en esta invención satisface los estándares de corrosión y es compatible con materiales comúnmente utilizados en la industria petrolera. Tal solución mostró resultados satisfactorios en la solubilización de los asfaltenos y parafinas cuando se compararon con los fluidos a base de los disolventes aromáticos comúnmente utilizados, y un rendimiento superior con respecto a composiciones de disolventes ternarios que contuvieron compuestos aromáticos. Finalmente, los disolventes utilizados en la presente invención han conferido a tales fluidos características adicionales que mejoran el rendimiento de las composiciones y ayudan en la aplicación de la técnica, tales como (i) aumentar el carácter hidrofílico de las composiciones en comparación con el uso de las composiciones aromáticas, haciendo posible una mejor compatibilidad en los procesos de intervención del pozo subsiguientes que requieren que la roca tenga un carácter hidrofílico, (ii) reducir o eliminar los componentes aromáticos en las composiciones, haciendo posible la manipulación y el almacenamiento con más seguridad y menos exposición a compuestos de perfil toxicológico cuestionable tales como BTEX, (iii) aumentar la biodegradabilidad de la composición utilizando disolventes que contengan grupos funcionales con mayor biodegradabilidad que los disolventes aromáticos, tales como los ésteres.

Composición libre de sustancias aromáticas libres que contienen disolventes polares

La composición de acuerdo con esta invención está libre de compuestos aromáticos libres (es decir, BTEX) y

puede solubilizar los depósitos, incrustaciones, asfaltenos y parafinas típicamente encontrados en la industria petrolera en una serie de etapas, tales como, pero sin limitarse a: perforación, estimulación, fracturación, complemento y
 5 cementación de pozos, producción, transporte, refinación y almacenamiento del petróleo y sus derivados.

En una descripción detallada de la invención, la composición tiene las siguientes características:

- 10 a) contiene al menos un disolvente polar;
- b) está libre de disolventes apolares;
- c) tiene disolventes aromáticos (disolventes que tienen al menos un anillo aromático en su estructura), en un contenido de 0% a 40% en peso de la composición total;
- 15 d) está libre de compuestos aromáticos libres (es decir, BTEX); y,
- e) está libre de agua y/o ácidos.

En una descripción detallada de la invención, al
 20 menos uno de los disolventes polares usados es preferiblemente un disolvente oxigenado (es decir, un disolvente caracterizado porque contiene al menos un átomo de oxígeno en su molécula).

25 En una descripción detallada de la invención, el disolvente oxigenado se caracteriza porque contiene preferiblemente al menos un grupo éster, o un grupo éter, o un grupo cetona en su molécula, según la fórmula 1:



30 en donde:

R_1 es independientemente una cadena alifática o cadena cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo hidróxilo o carboxilo

R_3 es independientemente un átomo de hidrógeno, una

cadena alifática o cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo hidróxilo o carboxilo

X_1 y/o X_2 son independientemente un éter, éster, cetona, o un átomo de oxígeno

5 R_2 es una cadena alifática o cíclica de C_{1-18}
 $m \geq 0$.

En una descripción preferida de la invención, el disolvente oxigenado según la fórmula 1 es un éster
 10 obtenido a partir de los alcoholes cuya cadena de carbonos contiene de 2 a 18 átomos de carbono, y por consiguiente R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m = 0$; y R_3 es una cadena alifática de C_{2-18} .

15 En una descripción preferida de la invención, el disolvente oxigenado según la fórmula 1 es un éster obtenido, caracterizado porque es obtenido a partir de alcoholes cuya cadena de carbonos contiene de 2 a 18 átomos de carbono, caracterizado porque el alcohol tiene
 20 al menos una ramificación en su estructura y, por lo tanto, R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m = 0$ y R_3 es una cadena alifática ramificada derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, alcoholes isopropílicos, alcoholes isobutílicos, alcohol sec-
 25 butílico, alcoholes isoamílicos.

En otra descripción preferida de la invención, el disolvente oxigenado según la fórmula 1 es un éter obtenido a partir de alcoholes cuya cadena contiene de 2 a
 30 6 átomos de carbono y, por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol.

En una descripción detallada de la invención, el

disolvente oxigenado de acuerdo con la fórmula 1 es un éter de glicol caracterizado porque se obtiene a partir de la reacción de alcoholes con una a tres moléculas de óxidos de etileno, propileno o butileno, y por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol, R_2 una cadena alifática saturada de C_{2-4} , X_2 un átomo de oxígeno, $1 < m < 3$, y R_3 un átomo de hidrógeno.

10

**Composición libre de, o con bajo contenido de, sustancias
aromáticas libres que contienen un disolvente polar y
disolventes apolares**

15

En otra descripción detallada de la invención, la composición tiene las siguientes características:

a) contiene un disolvente polar;

b) contiene al menos un disolvente apolar;

c) tiene disolventes aromáticos (disolventes que tienen al menos un anillo aromático en su estructura), en un contenido de 0% a 40% en peso de la composición total;

d) está libre de agua y/o ácidos.

En una primera descripción preferida de la invención, el disolvente polar usado es preferiblemente un disolvente oxigenado (es decir, un disolvente caracterizado porque contiene al menos un átomo de oxígeno en su molécula).

30

En una descripción detallada de la invención, el disolvente oxigenado se caracteriza porque contiene preferiblemente al menos un grupo éster, o un grupo éter, o un grupo cetona en su molécula, según la fórmula 2:



en donde:

R_1 es independientemente una cadena alifática o cadena cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo hidróxilo o carboxilo

5 R_3 es independientemente un átomo de hidrógeno, una cadena alifática o cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo hidróxilo o carboxilo

X_1 y/o X_2 son independientemente un éter, éster, cetona, o un átomo de oxígeno

10 R_2 es una cadena alifática o cíclica de C_{1-18}
 $m \geq 0$.

En una descripción detallada de la invención, el disolvente oxigenado de acuerdo con la fórmula 2 es un éster
 15 obtenido a partir de alcoholes cuya cadena de carbonos contiene de 2 a 18 átomos de carbono, y por lo tanto R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 un enlace de éster, $m = 0$, y R_3 una cadena alifática de C_{2-18} .

20 En una descripción detallada de la invención, el disolvente oxigenado según la fórmula 2 es un éster obtenido a partir de alcoholes cuya cadena de carbonos contiene de 2 a 18 átomos de carbono, caracterizado porque el alcohol tiene al menos una ramificación en su estructura, y por lo tanto,
 25 R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m = 0$, y R_3 es una cadena alifática ramificada derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, alcoholes isopropílicos, alcoholes isobutílicos, alcoholes sec-butílicos, alcoholes isoamílicos.

30

En una segunda descripción preferida de la invención, el disolvente oxigenado según la fórmula 2 es preferiblemente un éter obtenido a partir de alcoholes cuya cadena contiene de 2 a 6 átomos de carbono y, por lo tanto,

X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol, o fenol.

5 En una descripción detallada de la invención, el disolvente oxigenado de acuerdo con la fórmula 2 es un éter de glicol caracterizado porque se obtiene a partir de la reacción de alcoholes con una a tres moléculas de óxidos de etileno, propileno o butileno y, por lo tanto,
10 X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol, R_2 una cadena alifática saturada de C_{2-4} , X_2 un átomo de oxígeno, $1 < m < 3$, y R_3 un átomo de hidrógeno.

15

El carácter híbrido de la composición, que utiliza disolventes de diferentes polaridades, permite el logro de resultados de solubilidad similares a los valores típicos encontrados para los disolventes apolares o mezclas ternarias
20 utilizadas comúnmente.

En una descripción detallada de la invención, los disolventes apolares adecuados para el correcto funcionamiento de la invención incluyen preferiblemente los
25 obtenidos a partir de fracciones de la destilación del petróleo con puntos de ebullición entre 20°C y 400°C, preferentemente naftas, queroseno, y sus derivados, tales como, pero sin limitarse a, trementina, hidrocarburos alifáticos parafínicos, hidrocarburos alifáticos
30 olefínicos, hidrocarburos aromáticos y mezclas de los mismos. El disolvente apolar utilizado es preferiblemente una fracción purificada de las fracciones anteriores en las cuales el contenido de hidrocarburos aromáticos varía entre 0% y 40% en peso del peso total del disolvente apolar. El

disolvente usado tiene un punto de inflamación por arriba de 61 °C.

Alternativamente, otros disolventes apolares
5 adecuados para el funcionamiento apropiado de la presente invención pueden incluir aquellos obtenidos preferiblemente de los extractos naturales, tales como, pero sin limitarse a, terpenos o aceites esenciales, tales como, pero sin limitación a, terpenos del limón, tales como, pero no
10 limitados a, d-limoneno y 1-limoneno, así como mezclas de los mismos.

En una forma preferida de esta invención, tanto los disolventes apolares como el disolvente polar se utilizan
15 como componentes principales de la composición de disolución que comprende de 20 a 80% en peso con relación a la composición total de la misma.

La composición que contiene dos o más disolventes
20 biodegradables y de bajo contenido de sustancias aromáticas descritos en esta invención puede solubilizar los asfaltenos, parafinas y depósitos orgánicos típicamente encontrados en la industria petrolera en una serie de etapas, tales como, pero sin limitarse a: perforación de
25 pozos, estimulación, fracturación y complemento, producción, transporte, refinación y almacenamiento del petróleo y sus subproductos.

Ejemplos de solubilización de depósitos orgánicos

30

La invención se describe a continuación basándose en los ejemplos, que son simplemente ilustrativos y no deben ser entendidos como limitativos de su alcance.

Ejemplo 1 - Prueba de solubilización de asfalto

Las composiciones de disolventes se han formulado de acuerdo con la descripción de la presente
5 invención. Los disolventes oxigenados pertenecientes a la familia de los monoésteres puros, éteres y diésteres de glicol se probaron en combinación entre sí y en combinaciones con disolventes apolares tales como queroseno y d-limoneno. Tales composiciones se han
10 comparado con las fórmulas tradicionalmente empleadas tales como xileno, queroseno y mezclas ternarias que contienen disolventes tales como n-2-metilpirrolidona (NMP). La prueba de disolución utilizada para comparar las formulaciones se realizó de acuerdo con el
15 procedimiento descrito a continuación usando, como un material representativo de la familia de los asfaltenos, la gilsonita - una roca resinosa hecha de una combinación compleja de hidrocarburos:

20 1) 100 ml de la composición que va a ser probada se calienta en un baño hasta que la composición alcanza la temperatura de 66°C;

2) se pesó una envoltura de tela impermeable y resistente (m_e) y se insertó la cantidad aproximada de 1
25 g de gilsonita dentro de ella. Se cerró la envoltura, y se midió y registró posteriormente el peso del conjunto (m_i);

3) el conjunto se insertó en la composición del disolvente que va a ser probada, y la temperatura se mantuvo
30 a 66 °C;

4) la muestra se mantuvo sumergida durante 1 h;

5) después del sumergimiento, la muestra se retiró de la solución, se colocó en un horno durante 30 minutos a 30 °C para permitir la evaporación del disolvente, y a

continuación se midió su masa final (m_f);

6) se calculó entonces la velocidad de solubilización a partir de la fórmula siguiente:

$$S = 100 \times (m_i - m_f) / m_i$$

5

Las composiciones utilizadas en cada ensayo, así como las respectivas velocidades de disolución obtenidas S se enumeran en la tabla 2. El prefijo B indica formulaciones típicas de la industria, mientras que el prefijo A indiza las composiciones propuestas dentro del alcance de la presente invención.

10

15

20

25

Prueba	S (%)	D-limoneno	Queroseno	Xileno	NMP	Diesel	Butilglicol	Monoéster	Eter glicólico	Diéster	Carácter aromático	Solventes apolares	Solventes polares
B1	100.0			100							BTEX	1	0
B3	100.0		50	50							BTEX	2	0
B6	100.0	50	45		5						BTEX < 40	2	1
B5	100.0			85		5	10				BTEX	2	1
A13	100.0		50					50			BTEX < 40	1	1
A1	95.2	50						50			Libre de	1	1
B2	94.6		100								BTEX	1	
A11	94.2	20						80			Libre de	1	1
A4	89.0	80						20			Libre de	1	1
B4	86.6		80	20							BTEX	2	
A6	85.6		80						20		BTEX < 40	1	1
A5	84.9		80					20			BTEX < 40	1	1
A8	84.8		20					80			BTEX < 40	1	1
A2	84.1	50							50		BTEX = 0	1	1
A7	82.5		80							20	BTEX < 40	1	1
A14	73.5							100			Libre de	1	0
A3	7.1	50								50	Libre de	1	1

Tabla 2. Solubilización de asfaltenos con diferentes formulaciones a 66 °C

Los resultados de la tabla 2 muestran claramente que, con la excepción de A3, todas las composiciones propuestas en la presente invención pueden disolver los depósitos orgánicos de naturaleza asfáltica a velocidades superiores al 70%, un límite mínimo compatible con el requisito general de la industria del petróleo, en donde,

30

entre las formulaciones que han hecho posible la disolución total de los depósitos (B1, B3, B6, B5 y A13), A13 es la única formulación caracterizada porque es una formulación binaria con un contenido aromático inferior a 5 40% en peso.

Al comparar los resultados de las formulaciones A11, y A4, es evidente el efecto superior de la solubilización del monoéster en relación con el d-10 limoneno, puesto que la formulación con el 80% del éster muestra una tasa de 5.2% más alta en relación con la formulación inversa que contiene 80% de d-limoneno. La formulación A11 mostró una tasa sólo del 0.4% menor que la formulación B2 que está formada por queroseno puro.15 Además, todas las combinaciones de monoéster y d-limoneno exhibieron tasas superiores a la velocidad de solubilización de la mezcla de queroseno y diesel (B4), que se utiliza típicamente en la industria.

20 Al comparar los resultados de A5 y A8, se ha verificado la capacidad del éster de llevar a cabo una solubilización equivalente a la del queroseno.

La formulación A14, que consiste de monoéster25 puro, aunque mostró una tasa de 21.1% menor que la tasa de queroseno puro (B2), mostró todavía un rendimiento adecuado para los propósitos de tratamiento de la composición de fluido ya que puede solubilizar más del 70% del depósito inicial. A14 tiene todavía la ventaja de ser30 una composición de un solo disolvente, libre de cualesquiera disolventes aromáticos. Tal hallazgo de que es posible seleccionar un disolvente oxigenado capaz de componer una disolución libre de disolventes aromáticos y que es capaz de solubilizar los depósitos orgánicos de

naturaleza asfáltica representa un avance en el estado de la técnica.

Las formulaciones A6 y A2 indican el carácter
5 promotor del éter de glicol en los asfaltenos solubilizantes, siendo su funcionamiento más sinérgico con el queroseno que con el d-limoneno.

El diéster no mostró características
10 intrínsecamente favorables para la solubilización, sin embargo, A7 revela que el disolvente puede incluirse en las composiciones tradicionales sin comprometer significativamente su rendimiento.

15 Las composiciones A1, A11 y A4 proporcionan la ventaja de ser composiciones binarias, libres de disolventes aromáticos, que son capaces de disolver los depósitos asfálticos a velocidades superiores a las velocidades de disolución obtenidas para las
20 formulaciones aromáticas típicas tales como B4. A1 también proporciona una ventaja en relación con el uso de queroseno puro (B2).

Otra ventaja de las composiciones propuestas es el
25 hecho de que contienen disolventes oxigenados, que son productos obtenidos por procedimientos industriales y a escala mayor que los terpenos y petróleos esenciales. Además, el éster es, por su naturaleza, más biodegradable que los compuestos BTEX tradicionales utilizados.

30

Ejemplo 2 - Prueba de solubilidad de parafina

Las composiciones de disolvente se han formulado de acuerdo con la descripción de la presente invención.

Los disolventes oxigenados pertenecientes a la familia de monoésteres puros, éteres y diésteres de glicol se probaron en combinación entre sí y en combinación con disolventes apolares tales como queroseno y d-limoneno.

5 Tales composiciones se han comparado con las fórmulas tradicionalmente empleadas tales como xileno, queroseno y mezclas ternarias que contienen disolventes tales como n-2-metilpirrolidona (NMP). La prueba de disolución utilizada para comparar las formulaciones se realizó de
10 acuerdo con el procedimiento descrito a continuación, usando cera de parafina con un punto de fusión entre 60 °C y 80 °C, un material representativo de las parafinas comúnmente encontrado en las operaciones de la industria petrolera. Para caracterizar el poder de solvencia de
15 cada formulación, separándolo de los aspectos termofísicos, las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la parafina, como se detalla a continuación:

20 1) 100 ml de la composición que va a ser probada se calentaron en un baño hasta que la composición alcanzó la temperatura de 38 °C;

2) se pesó una envoltura de tela impermeable y resistente (m_e) y se insertó la cantidad aproximada de 1
25 g de parafina en su interior. Se cerró la envoltura y se midió y registró posteriormente el peso del conjunto (m_i);

3) el conjunto se insertó en la composición de disolvente que va a ser probada, y la temperatura se mantuvo
30 a 38°C;

4) la muestra se mantuvo sumergida durante 1 h;

5) después del sumergimiento, la muestra se retiró de la solución, se colocó en un horno durante 30 minutos a 30 °C para permitir la evaporación del

disolvente, y a continuación se midió su masa final (m_f);

6) se calculó entonces la velocidad de solubilización a partir de la fórmula siguiente:

5
$$S = 100 \times (m_i - m_f) / m_i$$

Las composiciones usadas en cada ensayo, así como las respectivas velocidades de disolución S obtenidas se enumeran en la tabla 3. El prefijo B indica formulaciones típicas de la industria, mientras que el prefijo A indiza las composiciones propuestas dentro del alcance de la presente invención.

Tabla - 3 Solubilización de parafinas con diferentes formulaciones a 38°C

Prueba	S (%)	D-limoneno	Queroseno	Xileno	NMP	Diesel	Butilglicol	Monoéster	Eter glicólico	Diéster	Carácter aromático	Solventes apolares	Solventes polares
B1	99.0			100							BTEX	1	0
B5	76.1			85		5	10				BTEX	2	1
A1	65.1	50						50			Libre de	1	1
B3	62.6		50	50							BTEX	2	0
B4	61.7		80	20							BTEX	2	0
B2	61.3		100								BTEX	1	0
A5	60.9		80					20			BTEX < 40	1	1
A12	57.7	50						50			Libre de	1	1
B6	56.4	50	45		5						BTEX < 40	2	1
A13	51.2		50					50			BTEX < 40	1	1
A7	49.2		80							20	BTEX < 40	1	1
A6	45.0		80						20		BTEX < 40	1	1
A4	43.5	80						20			Libre de	1	1
A2	40.0	50							50		Libre de	1	1
A11	36.7	20						80			Libre de	1	1
A14	36.4							100			Libre de	0	1
A8	33.0		20					80			BTEX < 40	1	1
A3	22.2	50								50	Libre de	1	1

Los resultados de las composiciones B1, B5 y A1 muestran que la composición A1 muestra la potencia de disolución más cercana a las formulaciones aromáticas típicamente utilizadas en la industria, con la ventaja de que

A1 es una composición binaria libre de sustancias aromáticas en su formulación. Además, A1 presenta un rendimiento mejorado en comparación con las mezclas de queroseno y xileno (B3 y B4), y también cuando se compara con queroseno puro (B2).

Comparando los resultados de solubilización de A5 con los resultados de B6, la capacidad del monoéster para actuar sinérgicamente con el disolvente apolar de queroseno para solubilizar los depósitos parafínicos, sorprendentemente, muestra un mejor rendimiento que aquel de una formulación ternaria de contenido aromático inferior que el 40% (B6), lo que permite así una formulación binaria con un contenido aromático inferior que el 40% (A5). Tal descubrimiento de que es posible seleccionar un disolvente oxigenado capaz de componer una solución binaria con 0 a 40% en peso de los disolventes aromáticos y que es capaz de solubilizar depósitos orgánicos de naturaleza parafínica representa un avance en el estado de la técnica.

20

Además, al comparar los resultados de solubilización de A1 con los resultados B6 y A4, el hecho de que la formulación A1 exhiba una tasa de disolución del 8.7% y 21.6% mayor que las tasas de B6 y A4, respectivamente, revela la capacidad del disolvente de monoéster oxigenado para actuar sinérgicamente en la solubilización de parafinas para conseguir un rendimiento superior que una mezcla ternaria que contiene d-limoneno (B6) o una composición binaria con 80% de d-limoneno (A4).

30

Las formulaciones A6 y A2 indican que existe potencial para que el éter de glicol componga los fluidos de solubilización de la parafina y su rendimiento sea más sinérgico con el queroseno que con el d-limoneno.

La formulación A7 indica el carácter prometedor del diéster en la solubilización de parafinas, sin embargo, existe una barrera técnica cuando se intenta formular composiciones con mayor contenido de éster en peso, combinadas con disolventes alifáticos, ya que la solubilidad del diéster en disolventes apolares es bajo.

Otra ventaja de las composiciones propuestas es el hecho de que contienen disolventes oxigenados, que son productos obtenidos por procesos industriales y a escala superior que los terpenos y aceites esenciales. Además, el éster es, por su naturaleza, más biodegradable que los compuestos BTEX tradicionales usados.

Por lo tanto, los descubrimientos de los ejemplos 1 y 2 permiten concluir que la presente invención puede proporcionar una solución al problema de solubilización de los depósitos e incrustaciones, preferiblemente de depósitos orgánicos parafínicos y asfálténicos, proponiendo formulaciones libres de BTEX y con un contenido aromático inferior al 40% del peso total de su composición, que consiste de al menos un disolvente polar, en donde el disolvente polar es preferiblemente un disolvente oxigenado, siendo el disolvente oxigenado preferiblemente un monoéster. Además, los ejemplos apoyan el hecho de que la presente invención puede proponer una composición que tiene un contenido aromático de menos del 40% del peso total de su composición, que contiene un disolvente polar y al menos un disolvente apolar, siendo preferiblemente el disolvente polar un disolvente oxigenado, de manera que la composición propuesta exhiba una potencia de solubilidad equivalente a la potencia de las soluciones típicamente encontradas en la técnica, tales como xileno, queroseno y formulaciones ternarias que contienen d-limoneno y disolventes tales como

N-2-metil-pirrolidona.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el
mejor método conocido por la solicitante para llevar a la
5 práctica la citada invención, es el que resulta claro de la
presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes
5 reivindicaciones:

1. Una composición de fluido para solubilizar depósitos e incrustaciones, caracterizada porque:

- a) contiene al menos un disolvente polar;
- 10 b) está libre de disolventes apolares;
- c) tiene disolventes aromáticos que tienen al menos un anillo aromático en su estructura, en un contenido de 0% a 40% en peso de la composición total;
- d) está libre de compuestos aromáticos;
- 15 e) está libre de compuestos nitrogenados;
- f) está libre de agentes tensioactivos;
- g) está libre de agua y/o ácidos grasos o sintéticos.

20 2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la formulación está libre de disolventes aromáticos (disolventes que tienen al menos un anillo aromático en su estructura).

25 3. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque al menos uno de los disolventes polares usados es un disolvente oxigenado (disolventes que contienen al menos un átomo de oxígeno en su molécula).

30 4. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque el disolvente oxigenado contiene al menos un grupo éster, o un grupo éter, o un grupo cetona en su molécula, de conformidad con la

fórmula 1:



en donde:

R_1 es independientemente una cadena alifática o una
5 cadena cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo
hidróxilo o carboxilo

R_3 es independientemente un átomo de hidrógeno, una
cadena alifática o cíclica de C_{1-18} , que puede contener al
menos un grupo hidróxilo o carboxilo

10 X_1 y/o X_2 son independientemente un éter, éster,
cetona, o un átomo de oxígeno

R_2 es una cadena alifática o cíclica de C_{1-18}

$m \geq 0$.

15 5. La composición, de conformidad con la
reivindicación 4, caracterizada porque el disolvente
oxigenado de conformidad con la fórmula 1 es un éster
obtenido a partir de los alcoholes cuya cadena de carbonos
contiene de 2 a 18 átomos de carbono, siendo así R_1 una
20 cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m = 0$; y R_3 es una
cadena alifática de C_{2-18} .

25 6. La composición de conformidad con la
reivindicación 4, caracterizada porque el disolvente
oxigenado de conformidad con la fórmula 1 es un éster
obtenido a partir de los alcoholes cuya cadena de carbonos
contiene de 2 a 18 átomos de carbono, en donde el alcohol
tiene al menos una ramificación en su estructura, y por lo
tanto, R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m =$
30 0 y R_3 es una cadena alifática ramificada derivada de
alcoholes tales como, pero sin limitarse a, alcoholes
isopropílicos, alcoholes isobutílicos, alcohol sec-butílico,
alcoholes isoamílicos.

7. La composición, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada porque el disolvente oxigenado de acuerdo con la fórmula 1 es un éter obtenido a partir de alcoholes cuya cadena contiene de 2 a 6 átomos de carbono y, por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol.

8. La composición, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada porque el disolvente oxigenado de conformidad con la fórmula 1 es un éter de glicol obtenido a partir de la reacción de los alcoholes con una a tres moléculas de óxidos de etileno, propileno o butileno, y por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol, R_2 una cadena alifática saturada de C_{2-4} , X_2 un átomo de oxígeno, $1 < m < 3$, y R_3 un átomo de hidrógeno.

9. Una composición de fluido para solubilizar los depósitos e incrustaciones, caracterizada porque:

- a) contiene solo un disolvente polar;
- b) contiene al menos un disolvente apolar;
- c) tiene disolventes aromáticos que tienen al menos un anillo aromático en su estructura, en un contenido de 0% a 40% en peso de la composición total;
- d) está libre de compuestos aromáticos;
- e) está libre de compuestos nitrogenados;
- f) está libre de agentes tensioactivos;
- g) está libre de agua y/o ácidos grasos o sintéticos.

10. La composición, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque:

a) contiene un disolvente polar, cuya concentración varía entre 20% y 80% en peso del fluido; y,

b) contiene al menos un disolvente apolar, cuya concentración varía entre el 20% y el 80% en peso del fluido.

5

11. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizada porque la formulación está libre de disolventes aromáticos (disolventes que tienen al menos un anillo aromático en su estructura).

10

12. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizada porque al menos uno de los disolventes apolares usados se obtiene a partir de fracciones de destilación del petróleo con un punto de ebullición entre 20°C y 400°C, tales como, pero sin limitarse a, naftas, queroseno, y sus derivados, tales como, pero sin limitarse a, trementina, hidrocarburos parafínicos alifáticos, hidrocarburos alifáticos olefínicos, hidrocarburos cíclicos, hidrocarburos aromáticos y mezclas derivadas de los mismos.

20

13. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizada porque al menos uno de los disolventes apolares usados se obtiene a partir de extractos naturales tales como, pero no limitados a, aceites esenciales y terpenos, tales como, pero sin limitarse a, los terpenos del limón, tales como, pero sin limitarse a, d-limoneno y 1-limoneno, así como a las mezclas derivadas de los mismos.

25

30

14. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizada porque el disolvente polar utilizado es un disolvente oxigenado (disolventes que contienen al menos un átomo de oxígeno en su

molécula).

15. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9-14, caracterizada porque el disolvente
5 oxigenado contiene al menos un grupo éster, o un grupo éter, o un grupo cetona en su molécula, de conformidad con la fórmula 2:



en donde:

10 R_1 es independientemente una cadena alifática o cadena cíclica de C_{1-18} , que puede contener al menos un grupo hidróxilo o carboxilo

R_3 es independientemente un átomo de hidrógeno, una cadena alifática o cíclica de C_{1-18} , que puede contener al
15 menos un grupo hidróxilo o carboxilo

X_1 y/o X_2 son independientemente un éter, éster, cetona, o un átomo de oxígeno

R_2 es una cadena alifática o cíclica de C_{1-18}

$m \geq 0$.

20

16. La composición de conformidad con la reivindicación 15, caracterizada porque el disolvente oxigenado de conformidad con la fórmula 2 es un éster obtenido a partir de alcoholes cuya cadena de carbonos
25 contiene de 2 a 18 átomos de carbono, siendo así R_1 una cadena de C_{1-18} , X_1 un enlace de éster, $m = 0$, y R_3 una cadena alifática de C_{2-18} .

17. La composición de conformidad con la
30 reivindicación 15, caracterizada porque el disolvente oxigenado de conformidad con la fórmula 2 es un éster obtenido a partir de los alcoholes cuya cadena de carbonos contiene de 2 a 18 átomos de carbono, en donde el alcohol tiene al menos una ramificación en su estructura, y por lo

tanto, R_1 es una cadena de C_{1-18} , X_1 es un enlace de éster, $m = 0$, y R_3 es una cadena alifática ramificada derivada de los alcoholes tales como, pero sin limitarse a, alcoholes isopropílicos, alcoholes isobutílicos, alcoholes sec-butílicos, alcoholes isoamílicos.

18. La composición de conformidad con la reivindicación 15, caracterizada porque el disolvente oxigenado de conformidad con la fórmula 2 es un éter obtenido a partir de alcoholes cuya cadena contiene de 2 a 6 átomos de carbono, por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol.

19. La composición de conformidad con la reivindicación 15, caracterizada porque el disolvente oxigenado de conformidad con la fórmula 2 es un éter de glicol obtenido a partir de la reacción de los alcoholes con una a tres moléculas de óxido de etileno, propileno o butileno y, por lo tanto, X_1 es un enlace de éter, R_1 una cadena derivada de alcoholes tales como, pero sin limitarse a, etanol, propanol, butanol o fenol, R_2 una cadena alifática saturada de C_{2-4} , X_2 un átomo de oxígeno, $1 < m < 3$, y R_3 un átomo de hidrógeno.

20. El uso de una composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde el uso es en los métodos para eliminar los depósitos e incrustaciones en la industria petrolera, incluyendo pero sin limitarse a, operaciones de perforación, estimulación, fracturación, complemento y cementación de pozos, producción, transporte, refinación y almacenamiento del petróleo y sus derivados, incluyendo el uso de los yacimientos de fluidos y tratamientos de pozos de petróleo, pozos entubados y

anulares, tuberías, equipos y tanques utilizados en los procesos de tratamiento, transporte y refinación de petróleo y sus derivados.

- 5 21. El uso de conformidad con la reivindicación 20, en donde los depósitos e incrustaciones son depósitos orgánicos del petróleo crudo, incluyendo los asfaltenos y las parafinas.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se considera que la deposición de materiales orgánicos procedentes del petróleo crudo, tales como los asfaltenos y las parafinas, compromete la exploración y producción satisfactoria del petróleo puesto que obstruyen los pozos de sondeo y el equipo, conduciendo a un rendimiento operativo inferior. Este problema puede surgir en varios puntos en el transcurso de las operaciones de perforación, estimulación, fracturación, complementación y cementación de los pozos, de la producción, transportación, refinación y almacenamiento del petróleo y los derivados, incluyendo el uso del fluido en los tratamientos para los pozos y yacimientos de petróleo, la tubería y el ánulo del pozo, la tubería, el equipo y los tanques utilizados en los procesos de tratamiento, transporte y refinación del petróleo y los derivados del mismo. La presente invención se refiere a una composición de los solventes para la solubilización de tales depósitos e incrustaciones. Los solventes utilizados en la presente invención tienen una capacidad elevada para solubilizar las moléculas de asfaltenos y parafinas, de formación de soluciones que sean suficientemente fluidas y estables y que permita el uso de esta composición para la remoción de depósitos orgánicos en la industria del petróleo. Debido al buen funcionamiento del mismo en la solubilización de los depósitos y las incrustaciones y, principalmente, la naturaleza biodegradable y el perfil toxicológico superior, las alternativas descritas en la presente invención son capaces de reemplazar las composiciones que contienen benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (productos denotados comúnmente "BTEX"), diesel, queroseno, u otros solventes y formulaciones complejas utilizadas en la industria del petróleo.